



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027246

(51)⁷ **B01J 23/46**; C25B 11/04; H01M 4/90; (13) **B**
C23C 18/12

(21) 1-2013-03152

(22) 03/05/2012

(86) PCT/EP2012/058144 03/05/2012

(87) WO2012/150307 08/11/2012

(30) MI2011A000735 03/05/2011 IT

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/02/2014 311A

(73) INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (IT)
Via Bistolfi 35, I-20134 Milano, Italy

(72) BRICHESE, Marianna (IT); ANTOZZI, Antonio Lorenzo (IT); CALDERARA,
Alice (IT).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) ĐIỆN CỰC ĐỂ THOÁT HYDRO TRÊN CATOT TRONG QUÁ TRÌNH ĐIỆN
PHÂN VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ĐIỆN CỰC NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến điện cực dùng cho quá trình điện phân, đặc biệt là đến catot thích hợp để thoát hydro trong quá trình điện phân công nghiệp bao gồm nền kim loại được phủ lớp xúc tác ngoài có chứa tinh thể ruteni oxit có cấu trúc kiểu rutil trật tự cao với độ dài liên kết Ru-Ru và Ru-O đặc trưng bởi hệ số Debye-Valler thấp hơn giá trị tới hạn. Lớp xúc tác ngoài có thể chứa các oxit đất hiếm, chẳng hạn như praseodym. Điện cực cũng có thể bao gồm lớp mỏng xúc tác trong dựa trên platin, tạo sự bảo vệ tăng cường chống lại các sự cố đảo dòng ngẫu nhiên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến điện cực cho quá trình điện phân, cụ thể là đến catot thích hợp để thoát hydro trong quá trình điện phân công nghiệp, và đến phương pháp để sản xuất điện cực này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến điện cực dùng cho quá trình điện phân, cụ thể là đến catot thích hợp để thoát hydro trong quá trình điện phân công nghiệp. Điện phân muối kiềm để sản xuất đồng thời clo và kiềm và các quy trình sản xuất điện hóa các hypoclorit và clorat là những ví dụ điển hình nhất của các ứng dụng điện phân công nghiệp có thoát hydro catot, nhưng điện cực này không bị giới hạn vào bất cứ ứng dụng cụ thể nào. Trong ngành công nghiệp của các quá trình điện phân, khả năng cạnh tranh liên quan đến một số yếu tố, chủ yếu trong số đó là việc giảm tiêu thụ năng lượng, trực tiếp liên quan đến điện thế của quá trình, điều này giải thích cho nhiều nỗ lực hướng đến làm giảm các thành phần khác nhau của điện thế, trong đó hiện tượng quá điện áp catot phải được tính đến. Hiện tượng quá điện áp catot có thể đạt được một cách tự nhiên với các điện cực bằng vật liệu chịu hóa chất (ví dụ, thép cacbon) không có hoạt tính xúc tác lâu nay vẫn được chấp nhận. Tuy nhiên, thị trường vẫn đòi hỏi, trong trường hợp cụ thể, nồng độ sản phẩm kiềm ngày càng cao hơn, làm cho việc sử dụng các catot thép cacbon không khả thi do vấn đề ăn mòn; hơn nữa, sự gia tăng chi phí năng lượng đã làm cho việc sử dụng chất xúc tác là thích hợp để tạo thuận lợi cho sự thoát hydro trên catot. Một giải pháp khả thi là dùng nền niken, chịu được hóa chất tốt hơn thép cacbon, và các lớp phủ xúc tác dựa trên platin. Các catot thuộc loại này thường được đặc trưng bởi hiện tượng quá điện áp catot chấp nhận được, tuy nhiên giá thành cho đến nay còn rất cao do việc sử dụng platin và tuổi thọ hoạt động bị hạn chế, có thể do độ bám dính kém của lớp phủ vào nền. Sự cải thiện một phần về độ bám dính của lớp phủ xúc tác trên nền niken có thể thu được bằng cách thêm xeri vào chế phẩm lớp phủ xúc tác, tùy ý dưới dạng lớp ngoài xốp có chức năng bảo vệ đối với lớp xúc tác dựa trên platin bên dưới; tuy nhiên, loại catot này có xu hướng bị nhiều hư hại nghiêm

trọng sau những sự cố đảo dòng bất chợt chắc chắn xảy ra trong các nhà máy trong trường hợp bị hỏng.

Việc cải tiến phần nào về khả năng chịu sự cố đảo dòng có thể đạt được bằng cách hoạt hóa nền catot niken bằng một lớp phủ bao gồm hai pha riêng biệt, pha thứ nhất bao gồm chất xúc tác dựa trên kim loại quý và pha thứ hai có chức năng bảo vệ bao gồm paladi, tùy ý trong hỗn hợp với bạc. Tuy nhiên, loại điện cực này chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác đầy đủ trong trường hợp pha kim loại quý có chứa lượng platin cao, tốt hơn là với một lượng bổ sung đáng kể của rodi; ví dụ, việc thay thế platin bằng ruteni rẻ hơn trong pha xúc tác dẫn đến việc sinh ra hiện tượng quá điện áp catot cao hơn rất nhiều. Hơn nữa, việc sản xuất lớp phủ bao gồm hai pha riêng biệt đòi hỏi phải kiểm soát quá trình cực kỳ cẩn thận để đạt được các kết quả có thể tái lập được một cách thích hợp.

Do đó, rõ ràng là cần phải có hợp phần catot mới để dùng cho quá trình điện phân công nghiệp, cụ thể là cho các quy trình điện phân có sự thoát hydro ở catot, được đặc trưng, so với giải pháp đã biết, bởi hoạt tính xúc tác bằng hoặc cao hơn, chi phí vật liệu nói chung thấp hơn, khả năng tái lập trong quá trình điều chế cao hơn và tuổi thọ bằng hoặc cao hơn và có khả năng chịu sự cố đảo dòng ngẫu nhiên trong các điều kiện vận hành bình thường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nhiều khía cạnh khác nhau của sáng chế được đưa ra trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Theo một khía cạnh, điện cực dùng cho quá trình điện phân bao gồm nền kim loại, ví dụ làm bằng niken, đồng hoặc thép cacbon, được phủ lớp xúc tác ngoài bao gồm 4-40 g/m² tinh thể ruteni oxit có cấu trúc kiểu rutil trật tự cao, tức là với độ dài liên kết Ru-Ru và Ru-O đặc trưng bởi hệ số Debye-Waller thấp hơn $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$. Các tác giả sáng chế quan sát thấy rằng mức độ trật tự cao trong các tinh thể RuO₂ kiểu rutil có khả năng tạo ra hoạt tính xúc tác đáng ngạc nhiên và các đặc tính chịu được đảo dòng.

Theo một phương án, lớp xúc tác ngoài còn chứa thêm 1 đến 10 g/m² các nguyên tố đất hiếm, tùy ý praseodym, dưới dạng oxit. Điều này có thể có ưu điểm là làm tăng thêm khả năng chịu đảo dòng cho tải ruteni đã cho.

Theo một phương án, điện cực này bao gồm thêm lớp xúc tác trong xen giữa nền và lớp xúc tác ngoài, lớp xúc tác trong có lượng platin vừa phải, ví dụ bao gồm chứa trong khoảng từ 0,5 đến 2 g/m², dưới dạng kim loại hoặc oxit. Điều này có thể có ưu điểm là cải thiện một cách hợp lý khả năng chịu đảo dòng của điện cực, bất ngờ đưa nó đến các giá trị rất gần với các giá trị đặc trưng của các điện cực được hoạt hóa bằng lượng platin tinh khiết cao, mà mạnh hơn nhưng đắt hơn nhiều so với ruteni.

Theo một phương án, nền kim loại bao gồm lưới hoặc tấm đục lỗ niken.

Theo một khía cạnh khác, phương pháp sản xuất điện cực như được mô tả ở trên bao gồm việc phủ dung dịch axetic không có clorua của ruteni lên nền kim loại, thu được bắt đầu từ ruteni nitrat, ví dụ Ru (III) nitrosyl nitrat, một hợp chất có sẵn trên thị trường được thể hiện bằng công thức $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ hoặc đôi khi là $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x$ chỉ ra rằng trạng thái hóa trị trung bình của ruteni có thể hơi lệch khỏi 3. Loại này, theo một phương án, có mặt ở dạng dung dịch với nồng độ 60-200 g/l, có ưu điểm là dễ dàng có sẵn với lượng đủ để sản xuất các điện cực ở quy mô công nghiệp. Theo một phương án, phương pháp này bao gồm bước điều chế dung dịch ruteni bằng cách hòa tan ruteni nitrat trong axit axetic bằng cách khuấy, kèm theo bổ sung tùy ý axit nitric, sau đó là pha loãng với dung dịch axit axetic trong nước có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 20% theo khối lượng; sau đó phủ dung dịch thu được lên nền kim loại bằng nhiều lớp phủ, kèm theo nhiệt phân ở 400-600°C trong thời gian không ngắn hơn 2 phút sau mỗi lớp phủ. Dung dịch có thể được phủ, ví dụ, lên lưới niken hoặc lên tấm đục lỗ hoặc giãn rộng bằng cách phun tĩnh điện, quét, nhúng hoặc các kỹ thuật đã biết khác. Sau khi làm lắng mỗi lớp dung dịch, nền này có thể được đưa vào pha làm khô, ví dụ trong thời gian từ 5-15 phút ở 80-100°C, sau đó nhiệt phân ở 400-600°C trong thời gian không ngắn hơn hai phút và thường là từ 5 đến 20 phút. Các nồng độ nêu trên cho phép làm lắng khoảng 10-15 g/m² ruteni trong 4-10 lớp phủ.

Theo một phương án, trước khi phủ lên nền, dung dịch ruteni được trộn với dung dịch đất hiếm, ví dụ praseodym, thu được bằng cách hòa tan đất hiếm nitrat trong

axit axetic băng có khuấy, kèm theo bổ sung tùy ý axit nitric. Tùy ý, nồng độ dung dịch ruteni thu được như vậy có thể được pha loãng thích hợp, trước khi phủ, băng dung dịch axit axetic có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 20% khối lượng.

Theo một phương án, trước khi phủ lên và sau đó phân hủy dung dịch ruteni, có hoặc không chứa đất hiếm, phương pháp này bao gồm bước phủ theo nhiều lớp và sau đó nhiệt phân ở 400-600°C trong thời gian không ngắn hơn 2 phút sau mỗi lần phủ dung dịch platin thu được bằng cách hòa tan platin nitrat hoặc nitrit (ví dụ, Pt diamino dinitrat $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$), trong axit axetic băng có khuấy, kèm theo bổ sung tùy ý axit nitric, sau đó pha loãng với dung dịch nước của axit axetic có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 20% khối lượng.

Các tác giả sáng chế bất ngờ quan sát thấy rằng mức độ trật tự tinh thể và do đó hoạt tính, tuổi thọ và khả năng chịu đảo dòng của các điện cực xúc tác ruteni được sử dụng làm catot thoát hydro hóa ra là cao hơn nhiều nếu chủ yếu là các tiền chất dựa trên nitrat không có clorua trong dung dịch axetic được sử dụng để điều chế chúng, mà không phải là tiền chất thông thường trong các giải pháp kỹ thuật đã biết có chứa RuCl_3 trong dung dịch clohydric. Không mong muốn sáng chế bị giới hạn bởi bất kỳ lý thuyết cụ thể nào, điều này có thể là do sự hình thành ban đầu của các loại phức chất mà trong đó nguyên tử ruteni liên kết phối trí với các phối tử axetic hoặc cacboxylic, khi không có các liên kết phối trí với clorua. Clorua có thể có trong dung dịch tiền chất để điều chế các điện cực phải được loại bỏ trong bước nhiệt phân; có thể là việc loại bỏ một ion lớn như vậy khỏi mạng tinh thể khi hình thành sẽ tạo ra sự cong vênh mạng tinh thể, làm giảm mức trật tự của nó.

Mô tả chi tiết sáng chế

Một số kết quả quan trọng nhất thu được từ các tác giả sáng chế được thể hiện trong các ví dụ sau đây, mà không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1

Một lượng $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ tương ứng với 100 g Ru được hòa tan trong 300 ml axit axetic băng kèm theo bổ sung một vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy

trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C. Sau đó dung dịch này được đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch ruteni).

Lượng $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ tương ứng với 100 g Pr được hòa tan riêng trong 300 ml axit axetic băng có thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C. Sau đó dung dịch này được đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch đất hiếm).

480 ml dung dịch ruteni được trộn với 120 ml dung dịch đất hiếm và để yên trong điều kiện khuấy trong năm phút. Dung dịch thu được như vậy được đưa đến 1 lít bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (tiền chất).

Lưới niken 200 có kích thước 100 mm x 100 mm x 0,89 mm được đưa vào quá trình thổi với corundum, ăn mòn trong HCl 20% ở 85°C trong 2 phút và ủ nhiệt ở 500°C trong 1 giờ. Sau đó tiền chất được phủ lên bằng cách quét thành 6 lớp liên tiếp, tiến hành xử lý khô trong 10 phút ở 80-90°C và nhiệt phân trong 10 phút ở 500°C sau mỗi lớp cho đến khi thu được lớp lắng là 11,8 g/m² Ru và 2,95 g/m² Pr.

Mẫu được đưa vào kiểm thử hiệu năng, thể hiện điện thế catot ban đầu được hiệu chỉnh sụt ohm là -924 mV/NHE tại 3 kA/m² khi thoát hydro trong dung dịch NaOH 33%, ở nhiệt độ 90°C, biểu thị hoạt tính xúc tác tuyệt vời.

Cũng mẫu này sau đó được quét thế vòng trong khoảng từ -1 đến +0,5 V/NHE ở tốc độ quét 10 mV/giây, sau 25 chu kỳ, điện thế catot là -961 mV/NHE, biểu thị khả năng chịu đảo dòng tuyệt vời.

Ví dụ 2

Lượng $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ tương ứng với 100 g Ru được hòa tan trong 300 ml axit axetic băng có thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C. Sau đó, dung dịch này được đưa đến thể tích 1 lít bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (tiền chất).

Lưới niken 200 kích thước 100 mm x 100 mm x 0,89 mm được đưa vào quá trình thổi với corundum, ăn mòn trong HCl 20% ở 85°C trong 2 phút và ủ nhiệt ở 500°C trong 1 giờ. Sau đó, tiền chất thu được trước đó được phủ lên bằng cách quét

thành 7 lớp liên tiếp, tiến hành xử lý khô trong 10 phút ở 80-90°C và nhiệt phân trong 10 phút ở 500°C sau mỗi lớp cho đến khi thu được lớp lắng là 12 g/m² Ru.

Mẫu được đưa vào kiểm thử hiệu năng, thể hiện điện thế catot ban đầu được hiệu chỉnh sụt ohm là -925 mV/NHE tại 3 kA/m² khi thoát hydro trong dung dịch NaOH 33%, ở nhiệt độ 90°C, biểu thị hoạt tính xúc tác tuyệt vời.

Cũng mẫu này sau đó được quét thế vòng trong khoảng từ -1 đến +0,5 V/NHE ở tốc độ quét 10 mV/giây, sau 25 chu kỳ, điện thế catot là -979 mV/NHE, biểu thị khả năng chịu đảo dòng tuyệt vời.

Ví dụ 3

Lượng Pt diamino dinitrat, Pt(NH₃)₂(NO₃)₂ tương ứng với 50 g Pt được hòa tan trong 200 ml axit axetic băng. Dung dịch được khuấy trong 3 giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C, sau đó đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch platin).

Lượng Ru(NO)(NO₃)₃ tương ứng với 100 g Ru được hòa tan trong 300 ml axit axetic băng có thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C. Sau đó dung dịch được đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch ruteni).

Lượng Pr(NO₃)₃ tương ứng với 100 g Pr được hòa tan riêng trong 300 ml axit axetic băng có thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C. Sau đó dung dịch này được đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch đất hiếm). 480 ml dung dịch ruteni được trộn với 120 ml dung dịch đất hiếm và được để yên kèm theo khuấy trong năm phút. Dung dịch thu được như vậy được đưa đến 1 lít bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (tiền chất).

Lưới niken 200 kích thước 100 mm x 100 mm x 0,89 mm được đưa vào quá trình thổi với corundum, ăn mòn trong HCl 20% ở 85°C trong 2 phút và ủ nhiệt ở 500°C trong 1 giờ.

Sau đó dung dịch platin được phủ lên bằng cách quét chỉ một lớp, nhận được 0,9 g/m² Pt.

Tiền chất ruteni và praseodym sau đó được đưa lên bằng cách quét trong 5 lớp tiếp nhau, tiến hành xử lý khô trong 10 phút ở 80-90°C và nhiệt phân trong 10 phút ở 500°C sau mỗi lớp cho đến khi thu được lớp lắng là 7,8 g/m² Ru và 1,95 g/m² Pr.

Mẫu được đưa vào kiểm thử hiệu năng, thể hiện điện thế catot ban đầu được hiệu chỉnh sụt ohm là -922 mV/NHE tại 3 kA/m² khi thoát hydro trong dung dịch NaOH 33%, ở nhiệt độ 90°C, biểu thị hoạt tính xúc tác tuyệt vời.

Cũng mẫu này sau đó được quét thế vòng trong khoảng từ -1 đến +0,5 V/NHE ở tốc độ quét 10 mV/giây, sau 25 chu kỳ, điện thế catot là -940 mV/NHE, biểu thị khả năng chịu đảo dòng tuyệt vời.

Ví dụ đối chứng 1

Lưới niken 200 kích thước 100 mm x 100 mm x 0,89 mm được đưa vào quá trình thổi với corundum, ăn mòn trong HCl 20% ở 85°C trong 2 phút và ủ nhiệt ở 500°C trong 1 giờ. Sau đó lưới này được hoạt hóa bằng cách phủ RuCl₃ trong dung dịch nitric lên bằng cách quét ở nồng độ 96 g/l, tiến hành xử lý khô trong 10 phút ở 80-90°C và nhiệt phân trong 10 phút ở 500°C sau mỗi lớp cho đến khi thu được lớp lắng là 12,2 g/m² Ru.

Mẫu được đưa vào kiểm thử hiệu năng, thể hiện điện thế catot ban đầu được hiệu chỉnh sụt ohm là -942 mV/NHE tại 3 kA/m² khi thoát hydro trong dung dịch NaOH 33%, ở nhiệt độ 90°C, biểu thị hoạt tính xúc tác khá tốt.

Cũng mẫu này sau đó được quét thế vòng trong khoảng từ -1 đến +0,5 V/NHE ở tốc độ quét 10 mV/giây, sau 25 chu kỳ, điện thế catot là -1100 mV/NHE, biểu thị khả năng chịu đảo dòng vừa phải.

Ví dụ đối chứng 2

Lượng RuCl₃ tương ứng với 100 g Ru được hòa tan trong 300 ml axit axetic bằng cách thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C. Sau đó dung dịch này được đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch ruteni).

Lượng $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ tương ứng với 100 g Pr được hòa tan riêng trong 300 ml axit axetic băng có thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch này được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C . Sau đó dung dịch này được đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch đất hiếm).

480 ml dung dịch ruteni được trộn với 120 ml dung dịch đất hiếm và để yên trong điều kiện khuấy trong năm phút. Dung dịch thu được như vậy được đưa đến 1 lít bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (tiền chất).

Lưới niken 200 kích thước 100 mm x 100 mm x 0,89 mm được đưa vào quá trình thổi với corundum, ăn mòn trong HCl 20% ở 85°C trong 2 phút và ủ nhiệt ở 500°C trong 1 giờ. Tiền chất sau đó được đưa lên bằng cách quét thành 7 lớp tiếp theo, tiến hành xử lý khô trong 10 phút ở $80-90^\circ\text{C}$ và nhiệt phân trong 10 phút ở 500°C sau mỗi lớp cho đến khi thu được lớp lắng $12,6 \text{ g/m}^2 \text{ Ru}$ và $1,49 \text{ g/m}^2 \text{ Pr}$.

Mẫu được đưa vào kiểm thử hiệu năng, thể hiện điện thế catot ban đầu được hiệu chỉnh sụt ohm là -932 mV/NHE tại 3 kA/m^2 khi thoát hydro trong dung dịch NaOH 33%, ở nhiệt độ 90°C , biểu thị hoạt tính xúc tác tốt.

Cũng mẫu này sau đó được quét thế vòng trong khoảng từ -1 đến $+0,5 \text{ V/NHE}$ ở tốc độ quét 10 mV/giây , sau 25 chu kỳ, điện thế catot là -1080 mV/NHE , biểu thị khả năng chịu đảo dòng vừa phải.

Ví dụ đối chứng 3

Lượng $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ tương ứng với 100 g Ru được hòa tan trong 500 ml dung dịch axit clohydric 37% theo thể tích có thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C . Dung dịch sau đó được đưa đến thể tích 500 ml bằng dung dịch axit axetic 10% khối lượng (dung dịch ruteni).

Lượng $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ tương ứng với 100 g Pr được hòa tan riêng trong 500 ml dung dịch axit clohydric 37% theo thể tích có thêm vài ml axit nitric đặc. Dung dịch được khuấy trong ba giờ khi giữ nhiệt độ ở 50°C (dung dịch đất hiếm).

480 ml dung dịch ruteni được trộn với 120 ml dung dịch đất hiếm và để khuấy trong năm phút. Dung dịch thu được như vậy được đưa đến thể tích 1 lít bằng dung dịch 1N axit clohydric (tiền chất).

Lưới niken 200 kích thước 100 mm x 100 mm x 0,89 mm được đưa vào quá trình thổi corundum, ăn mòn trong HCl 20% ở 85°C trong 2 phút và ủ nhiệt ở 500°C trong 1 giờ. Tiền chất sau đó được phủ lên bằng cách quét thành 7 lớp liên tiếp, tiến hành xử lý khô trong 10 phút ở 80-90°C và nhiệt phân trong 10 phút ở 500°C sau mỗi lớp cho đến khi thu được lớp lắng là 13,5 g/m² Ru và 1,60 g/m² Pr.

Mẫu được đưa vào kiểm thử hiệu năng, thể hiện điện thế catot ban đầu được hiệu chỉnh sụt ohm là -930 mV/NHE tại 3 kA/m² khi thoát hydro trong dung dịch NaOH 33%, ở nhiệt độ 90°C, thể hiện hoạt tính xúc tác tốt.

Cũng mẫu này sau đó được đưa vào quét thế vòng trong khoảng từ -1 đến +0,5 V/NHE ở tốc độ quét 10 mV/giây, sau 25 chu kỳ, điện thế catot là -1090 mV/NHE, thể hiện khả năng chịu đảo dòng vừa phải.

Ví dụ 4

Các điện cực thu được trong Ví dụ 1 và Ví dụ đối chứng 1 được phân tích quang phổ bằng hấp thụ tia X, XANES (cấu trúc biên gần của hấp thụ tia X) và EXAFS (cấu trúc tinh tế phổ hấp thụ tia X mở rộng). Phổ XANES của hai mẫu có vẻ tương tự về định tính nhưng không giống hệt nhau, thể hiện khác biệt về cấu trúc khoảng gần.

Phổ EXAFS tương ứng cho thấy thực tế là mặc dù cùng có cấu trúc cơ bản kiểu rutil - tức là mạng tứ giác nguyên thủy, trong đó các nguyên tử ruteni được bao quanh bởi sáu nguyên tử oxy nằm ở các đỉnh của hình bát diện và các nguyên tử oxy được bao quanh bởi 3 nguyên tử ruteni được sắp xếp theo phối trí tam giác phẳng - một số khác biệt quan trọng có thể thấy được.

Nội suy của hình cầu phối trí đầu tiên, cung cấp thông tin nội tại về cấu trúc bát diện với nguyên tử ruteni ở trung tâm, cho thấy mẫu của Ví dụ 1 có số phối trí gần hơn với số phối trí lý thuyết như thế nào, trong khi Ví dụ đối chứng 1 thể hiện có thêm hai nguyên tử oxy, cho thấy sự tồn tại của pha Ru-OH hoặc RuOH₂ vô định hình do sự hiện diện của H₂O trong mạng tinh thể. Các hệ số Debye-Waller tương ứng cho thấy mức độ trật tự cao hơn nhiều đối với mẫu của Ví dụ 1, như có thể suy ra từ Bảng 1:

BẢNG 1

mẫu	r (Å)	n (nguyên tử)	$\sigma \cdot 10^{-3}$ (Å ⁻²)
Ví dụ 1	1,96	6,24	1,2
Ví dụ đối chứng 1	1,97	7,78	4,2
Rutil (lý thuyết)	1,98	6	

Nội suy của hình cầu thứ hai cho biết thông tin về các liên kết Ru-Ru (a và b, tương ứng với hai cạnh khác nhau của tứ diện bát giác nguyên thủy) và Ru-O. Trong trường hợp này, các dữ liệu thu được cho thấy các mẫu của ví dụ này và của ví dụ đối chứng có sự khác biệt nhỏ đến mức nào (so với nhau và với mô hình lý thuyết) về độ dài liên kết Ru-Ru, trong khi liên kết Ru-O là dài hơn đáng kể đối với mẫu của ví dụ đối chứng (Bảng 2). Điều này gợi ý rằng mức độ biến dạng được chứng minh rõ ràng bởi hệ số Debye-Waller, về cơ bản là do sự chuyển chỗ của nguyên tử oxy.

BẢNG 2

mẫu	Liên kết	r (Å)	n (nguyên tử)	$\sigma \cdot 10^{-3}$ (Å ⁻²)
Ví dụ 1	Ru-Ru (a)	3,12	1,34	1
	Ru-Ru (b)	3,54	4,24	
	Ru-O	3,77	8	1,5
Ví dụ đối chứng 1	Ru-Ru (a)	3,10	0,94	3,4
	Ru-Ru (b)	3,56	3,32	
	Ru-O	3,87	8	5,2
Rutil (lý thuyết)	Ru-Ru (a)	3,11	2	
	Ru-Ru (b)	3,55	8	
	Ru-O	3,69	8	

Những thông tin được báo cáo trên đây là những dữ liệu quan trọng nhất của chiến dịch thử nghiệm EXAFS rộng lớn được thực hiện trên số lượng lớn các mẫu, tương ứng với các cấu trúc tương tự được tạo ra theo các ví dụ (môi trường hoàn toàn không có clorua, với các tiền chất và hợp phần thay đổi) và các ví dụ đối chứng (có mặt clorua trong các chất phản ứng bazơ, hoặc dưới dạng axit clohydric trong môi trường phản ứng).

Trong mọi trường hợp, nội suy của hình cầu phối trí thứ hai đưa ra hệ số Debye-Waller thấp hơn $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ rất nhiều khi không có mặt các clorua (cả đối với liên kết Ru-Ru và Ru-O) và không nhỏ hơn 3 khi có mặt các clorua (cụ thể là, luôn cao hơn 4,8 đối với liên kết Ru-O). Ngoài ra, có khả năng kiểm tra sự tương quan chặt chẽ giữa mức độ hỗn loạn (liên quan đặc biệt đến hệ số Debye-Waller đối với liên kết Ru-O) và các đặc tính của điện cực, đặc biệt là về khả năng chịu sự đảo dòng.

Mô tả trên đây không được dự định làm hạn chế sáng chế, mà có thể được sử dụng theo các phương án khác nhau mà không vượt ra khỏi phạm vi của nó, và phạm vi của nó chỉ được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong toàn bộ phần mô tả và yêu cầu bảo hộ của đơn sáng chế này, thuật ngữ "bao gồm" và các biến thể của nó như "gồm có" và "có chứa" không được dự định loại trừ sự có mặt của các yếu tố, thành phần hoặc các bước quy trình bổ sung khác.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Điện cực để thoát hydro trên catot trong quá trình điện phân bao gồm nền kim loại được phủ lớp xúc tác ngoài có chứa 4 đến 40 g/m² tinh thể ruteni oxit có cấu trúc kiểu rutil với độ dài liên kết Ru-Ru và Ru-O đặc trưng bởi hệ số Debye-Waller thấp hơn $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$, điện cực nêu trên bao gồm thêm lớp xúc tác trong chứa 0,5 đến 2 g/m² platin dưới dạng oxit hoặc kim loại, nằm giữa nền kim loại nêu trên và lớp xúc tác ngoài nêu trên.
2. Điện cực theo điểm 1, trong đó lớp xúc tác ngoài nêu trên còn chứa thêm 1 đến 10 g/m² các nguyên tố đất hiếm dưới dạng các oxit.
3. Điện cực theo điểm 2, trong đó các nguyên tố đất hiếm nêu trên bao gồm praseodym oxit.
4. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó nền kim loại nêu trên được làm bằng niken hoặc hợp kim niken.
5. Phương pháp sản xuất điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:
 - điều chế dung dịch ruteni bằng cách hòa tan ruteni nitrat trong axit axetic bằng có khuấy, có bổ sung tùy ý axit nitric, sau đó pha loãng bằng dung dịch nước của axit axetic có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 20% khối lượng;
 - phủ dung dịch nêu trên lên nền kim loại theo nhiều lớp, kèm theo nhiệt phân ở 400-600°C trong thời gian không ngắn hơn 2 phút sau mỗi lớp;
 - điều chế dung dịch platin bằng cách hòa tan nitrat hoặc nitrit platin trong axit axetic bằng có khuấy, có bổ sung tùy ý axit nitric, sau đó pha loãng bằng dung dịch nước của axit axetic có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 20% khối lượng;
 - phủ dung dịch platin nêu trên lên nền kim loại nêu trên theo nhiều lớp, kèm theo nhiệt phân ở 400-600°C trong thời gian không ngắn hơn 2 phút sau mỗi lớp, trước khi phủ dung dịch ruteni nêu trên.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước sau, trước bước phủ nêu trên:

- điều chế dung dịch đất hiếm bằng cách hòa tan ít nhất một nitrat đất hiếm trong axit axetic bằng có khuấy, có bổ sung tùy ý axit nitric;
- trộn kèm theo khuấy tùy ý dung dịch ruteni nêu trên với dung dịch đất hiếm nêu trên;
- sau đó pha loãng tùy ý bằng dung dịch nước của axit axetic có nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến 20% khối lượng.